



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0014397  
Application Number

출원년월일 : 2003년 03월 07일  
Date of Application MAR 07, 2003

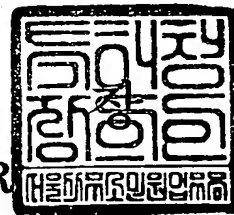
출원인 : 광주과학기술원  
Applicant(s) Kwangju Institute of Science and Technology



2003 년 08 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.07
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	아연산화물 반도체 제조방법
【발명의 영문명칭】	Manufacturing method of zinc oxide semiconductor
【출원인】	
【명칭】	광주과학기술원
【출원인코드】	3-1998-099381-5
【대리인】	
【성명】	허진석
【대리인코드】	9-1998-000622-1
【포괄위임등록번호】	1999-001441-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김경국
【성명의 영문표기】	KIM,Kyoung Kook
【주민등록번호】	671204-1382219
【우편번호】	500-712
【주소】	광주광역시 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 신소재공학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박성주
【성명의 영문표기】	PARK,Seong Ju
【주민등록번호】	521101-1023317
【우편번호】	500-480
【주소】	광주광역시 북구 오룡동 1번지 광주과학기술원 신소재공학과
【국적】	KR
【심사청구】	청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
허진석 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】 15 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 7 항 333,000 원

【합계】 362,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 181,000 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

아연산화물 반도체의 전기적 특성을 향상시키는 아연산화물 반도체 제조방법에 관하여 개시한다. 본 발명의 방법은, 5족 원소 또는 5족 원소의 산화물이 포함된 산화아연 화합물을 사용하여 기판 상에 도판트로서 5족 원소가 첨가된 아연산화물 박막을 형성하고, 상기 도판트가 활성화되도록 아연산화물 박막이 형성된 기판을 급속열처리 챔버 내에 장입시키고 급속열처리하여, n형 전기적 특성 또는 절연체의 특성을 가지는 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막으로 전환시키는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, n형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막으로 용이하게 전환시킬 수 있으므로, 광소자에 필수적인 정공의 공급이 가능하게 되어 발광다이오드, 레이저 다이오드, 및 자외선 센서 등의 광소자 및 전자 소자의 개발이 가능하게 되고 그 응용범위도 크게 향상시킬 수 있게 되었다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

아연산화물 반도체, p형, n형, 전기적 특성, 급속열처리

**【명세서】****【발명의 명칭】**

아연산화물 반도체 제조방법{Manufacturing method of zinc oxide semiconductor}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 따른 실시예를 설명하기 위한 공정도;

도 2a 및 도 2b는 본 단계를 실시한 후의 아연산화물 박막의 전기적 특성을 홀효과를 이용하여 측정한 그래프들; 및

도 2c는 본 단계를 실시한 후의 아연산화물 박막의 광학적 특성을 광발광(Photoluminescence, PL)법으로 측정한 그래프이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 아연산화물 건식식각방법에 관한 것으로서, 특히 아연산화물 반도체의 전기적 특성을 향상시키는 아연산화물 반도체 제조방법에 관한 것이다.

<5> 아연산화물 반도체는, 특성이 질화물 반도체(GaN)와 매우 유사하고, 자유엑시톤 결합에너지(Free Exciton Binding Energy)가 질화물 반도체의 약 2배 이상인 60 meV이며, 저온 성장이 가능하다는 등의 장점을 가지고 있어 최근 아연산화물 반도체에 대한 연구

가 매우 활발히 이루어지고 있다. 아연산화물의 박막 제조방법으로는 RF 및 직류 마그네트론 스퍼터링(RF, DC magnetron sputtering)법, 레이저 분자선 에피택시(Laser Molecular Beam Epitaxy)법, 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition, CVD)법, 또는 펄스레이저 증착(Plus Laser Deposition)법 등을 들 수 있다. 이 중에서도 RF 및 직류 마그네트론 스퍼터링(RF, DC magnetron sputtering)법은 상기의 다른 방법들에 비해 상대적으로 저온 성장과 넓은 면적의 성장이 가능하여 활발하게 연구되고 있다.

<6> 아연산화물 반도체는 현재 투명전극(Transparent Electrode), 음성 어쿠스틱 파장소자(Sound Acoustic Wave Device), 배리스터 소자(Varistors Device) 등의 많은 광전소자에 응용되고 있으며, 이와 같이 아연산화물을 이용한 광전소자를 제작하기 위해서는 반드시 양질의 고농도 n형과 p형 아연산화물 박막의 제작이 필수적이다. 현재까지 n형 아연산화물 반도체의 제조에 연구는 많은 발전이 이루어졌지만 광소자 제작에 필수적인 p형 아연산화물 반도체의 제조는 성공하지 못하고 있다. 광소자는 반드시 전자와 정공이 서로 결합하면서 에너지 밴드 내에서 각각의 위치 차이에 해당하는 에너지를 빛으로 발산하게 되므로 양질의 p형 아연산화물 반도체의 제조없이는 광소자와 관련된 제품을 제작할 수 없다.

<7> 종래 여러 연구 그룹에서 보고된 p형 아연산화물 반도체 제조방법은 다음과 같다.

<8> 일본의 Yamamoto 그룹[T. Yamamoto

*et al*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 38, L166 (1999)]에서는 5족인 질소(N)와 3족인 Ga 이나 Al 등을 동시에 도핑하는 코도핑법으로 p형 아연산화물 반도체를 제작할 수 있다는 것을 이론적으로 제시하였다. 그리고, M. Joseph 그룹[M. Joseph *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 38, L1205 (1999)]에서는 Ga과 N을 활용하여  $4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 캐리어 농도를 가지는 p형 아연산화물 반도체를 제작하였다. 그러나 이러한 코도핑 방법은 재현성이 매우 떨어지는 단점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있어 안정적이고 신뢰할 만한 p형 아연산화물 반도체 제조방법으로는 인정받지 못하고 있다.

<9> 다른 방법으로, T. Aoki 그룹[T. Aoki *et al*, Appl. Phys. Lett. 76, 3257 (2000)]에서는  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ 라는 물질을 전자빔법으로 증착시킨 후 레이저를 이용하여 열처리함으로써 p형 아연산화물 반도체를 제조하였으나 전기적 특성을 평가하는 홀(Hall)효과를 이용한 측정에서는 실패하였다고 보고되고 있다. 따라서 이 방법은 전기적 특성이 매우 떨어지며 제조공정이 비효율적인 문제점이 있다.

<10> 또 다른 방법으로, Y. R. Ryu 그룹[Y. R. Ryu *et al*, J. Crystal Growth 216, 330 (2000)]에서는 비소(As)를 도핑한 p형 아연산화물 제조를 보고하였다. 그러나 이 경우 p형 아연산화물이 제조되었을 가능성보다 기판으로 사용된 GaAs 기판과 아연산화물 박막 사이의 계면에서 계면 반응을 통해 새로운 계면층이 형성으로 인해 p형의 전기적 특성이 나타난 것으로 예상되어 아직까지 공인을 받지 못하고 있다.

<11> 최근에는 그동안 가장 많은 연구 그룹에서 p형 아연산화물 제작을 위한 최적의 도판트로 인정 되어온 질소(N)를 도핑하는 p형 아연산화물 반도체 제조의 성공을 보고되었다[D. C. Look

*et al*, Appl. Phys. Lett. 81, 1830 (2002)]. 그러나 시간이 지나면서 p형이 다시 n형의 아연산화물 반도체로 변화하는 것으로 보고되는 등 안정성이 크게 떨어지는 것으로 알려지고 있다.

<12> 따라서, 이상의 결과에서 알 수 있듯이 현재까지 재현성과 신뢰성 모두가 확보된 안정적인 p형 아연산화물 반도체의 제조는 이루어지지 않고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, n형 전기적 특성을 갖는 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 갖는 아연산화물 박막으로 전환시킬 수 있는 아연산화물 반도체 제조방법을 제공하는 데 있다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<14> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 아연산화물 반도체 제조방법은: 5족 원소 또는 5족 원소의 산화물이 포함된 산화아연 화합물을 사용하여 기판 상에 도판트로서 5족 원소가 첨가된 아연산화물 박막을 형성하고, 상기 도판트가 활성화되도록 상기 아연산화물 박막이 형성된 상기 기판을 급속열처리 챔버 내에 장입시키고 급속열처리하여, n형 전기적 특성 또는 절연체의 특성을 가지는 상기 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막으로 전환시키는 것을 특징으로 한다.

<15> 이 때, 상기 아연산화물 박막은, 산화인이 0.001~20%의 무게 비율로 첨가된 산화아연을 타겟으로 하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 형성하는 것을 특징으로 한다.



또는 상기 아연산화물 박막은, 플라즈마화된 상기 산화아연 화합물을 사용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.

<16> 나아가, 상기 급속열처리는, 상기 챔버 내의 온도를 초당 1~100℃로 상승시키고, 500~1500℃에서 10초~30분 동안 유지함으로써 실시되는 것을 특징으로 한다. 그리고, 상기 급속열처리는, 질소 또는 불활성 기체로 이루어진 분위기에서 실시되는 것이 바람직하다.

<17> 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다.

<18> 도 1은 본 발명에 따른 실시예를 설명하기 위한 공정도이다.

<19> 도 1을 참조하면, 먼저, 기판을 반응 챔버에 장입한다(S100). 기판으로는 실리콘 기판, 아연산화물 기판, 또는 사파이어 기판이 사용된다.

<20> 다음에, 5족 원소 또는 5족 원소의 산화물이 포함된 산화아연 화합물을 이용하여 기판 상에 도판트로서 5족 원소가 첨가된 아연산화물 박막을 형성한다(S200). 여기서, 산화아연 화합물에 포함된 5족 원소로는 질소(N), 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb) 또는 비스무스(Bi) 등을 들 수 있다. 이와 같이 아연산화물 박막을 형성함으로써, 5족 원소 또는 그 산화물은 아연산화물의 형성보다 산화물의 형성이 에너지적으로 매우 유리하여 도핑되는 거의 모든 물질이 아연산화물 박막 내에서 산화물 형태로 존재하게 된다.

<21> 아연산화물 박막은, 일 예로 산화인( $P_2O_5$ )이 0.001~20%의 무게 비율로 첨가된 고상의 산화아연( $ZnO$ )을 타겟으로 하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 형성한다. 또는

5족 원소 또는 5족 원소의 산화물이 포함된 산화아연 화합물을 플라즈마화하고, 기판에 바이어스를 가하여 형성한다. 플라즈마 상태의 소스를 이용하여 박막을 형성하는 경우에는 5족 원소 또는 5족 원소의 산화물과 산화아연의 반응성을 향상시킬 수 있으므로 형성된 아연산화물 박막에 5족 원소 또는 그 산화물의 주입량을 증가시킬 수 있어 도핑 효과를 향상시킬 수 있다.

<22> 이어서, 도판트가 활성화되도록, 아연산화물 박막이 형성된 기판을 급속열처리 챔버 내에 장입시키고(S300) 급속열처리한다(S400). 이것은 아연산화물 박막에 첨가된 5족 원소가 p형 도판트로 작용되도록, 5족 원소와 함께 산화물 형태를 구성하고 있는 산소 원자를 제거하기 위해서이다. 특히, 아연산화물 박막을 화학기상증착법으로 성장시킨 경우에는 원재료에 수소성분을 함유하고 있기 때문에 산소와 더불어 수소 원자를 제거하기 위해서이다. 따라서, 급속 열처리는 질소 또는 아르곤, 네온과 같은 불활성 기체로 형성된 분위기의 챔버에서 진행한다. 상기의 분위기로 형성된 챔버 내의 온도를 초당 1~100℃로 상승시키고, 500~1500℃에서 10초~30분 동안 유지함으로써 아연산화물 박막이 형성된 기판을 급속열처리한다.

<23> 이하에서, 본 발명의 보다 구체적인 실시예와 그 전기적인 특성을 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 단, 후술하는 실시예는 예시한 것으로서 본 발명의 권리범위를 국한하는 것은 아니다.

<24> 먼저, 350℃에서 750℃로 박막 성장온도를 변화시키면서, 산화인( $P_2O_5$ )이 1%의 무게 비율로 첨가된 산화아연( $ZnO$ )을 박막의 재료가 되는 타겟으로 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 사파이어(0001) 기판 상에 인 또는 산화인이 도핑된 아연산화물 박막을 형성한다.

<25> 표 1은 본 단계에서 형성된 아연산화물 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다.

<26> 【표 1】

성장 온도	550℃	750℃
전기적 특성		
캐리어 농도(/cm <sup>3</sup> )	5.11x10 <sup>16</sup>	2.95x10 <sup>15</sup>
이동도(cm <sup>2</sup> /Vs)	1.46	1.35
비 고	n형	n형

<27> 표 1을 참조하면, 본 단계에서 형성된 아연산화물 박막은 모두 n형의 전기적 특성을 나타내고 있다.

<28> 다음에, 상술한 단계의 결과물을 급속열처리 챔버에 장입하고, 챔버 내를 질소 분위기로 유지하면서 온도를 초당 50~100℃의 속도로 600~950℃될 때까지 상승시켜서 1~3분 동안 유지하였다.

<29> 도 2a 및 도 2b는 본 단계를 실시한 후의 아연산화물 박막의 전기적 특성을 홀효과를 이용하여 측정한 그래프들이고, 도 2c는 본 단계를 실시한 후의 아연산화물 박막의 광학적 특성을 광발광(Photoluminescence, PL)법으로 측정한 그래프이다.

<30> 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 급속 열처리 전 2.95x10<sup>15</sup>~8,82x10<sup>16</sup>(/cm<sup>3</sup>)정도의 캐리어 농도와 0.618~1.46 (cm<sup>2</sup>/Vs)의 이동도를 가지는 n형 아연산화물 반도체가 10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup>(/cm<sup>3</sup>) 캐리어 농도와 0.53~3.51(cm<sup>2</sup>/Vs)의 이동도를 나타내는 p형의 아연산화물 반도체로 전환되었음을 알 수 있다. 특히, 급속 열처리온도가 800℃ 이상인 경우에 n형의 전기적 특성이 p형으로 전환되었다.

<31> 그리고 도 2c를 참조하면, 광학적 특성에서도 보고되어지고 있는 p형의 아연산화물 반도체의 엑셉터 바운드 엑시톤(A<sup>0</sup>X)피크인 3.35eV의 광발광 특성이 관찰되었다.

<32> 즉, n형의 전기적 특성을 나타내는 아연산화물 박막이 급속열처리에 의해서 p형의 전기적 특성을 나타내는 아연산화물 박막으로 전환되었다.

【발명의 효과】

<33> 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 아연산화물 반도체 제조방법에 의하면, n형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막으로 용이하게 전환시킬 수 있다.

<34> 따라서, 광소자에 필수적인 정공의 공급이 가능하게 되어 발광다이오드, 레이저 다이오드, 및 자외선 센서 등의 광소자 및 전자 소자의 개발이 가능하게 되고 그 응용범위도 크게 향상시킬 수 있게 되었다.

<35> 본 발명은 상기 실시예에만 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 많은 변형이 가능함은 명백하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

5족 원소 또는 5족 원소의 산화물이 포함된 산화아연 화합물을 사용하여 기판 상에 도판트로서 5족 원소가 첨가된 아연산화물 박막을 형성하고, 상기 도판트가 활성화되도록 상기 아연산화물 박막이 형성된 상기 기판을 급속열처리 챔버 내에 장입시키고 급속 열처리하여, n형 전기적 특성 또는 절연체의 특성을 가지는 상기 아연산화물 박막을 p형 전기적 특성을 가지는 아연산화물 박막으로 전환시키는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판, 아연산화물 기판, 또는 사파이어 기판으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1항에 있어서, 상기 5족 원소는 인, 비소, 안티몬, 또는 비스무스인 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서, 상기 아연산화물 박막은, 산화인이 0.001~20%의 무게 비율로 첨가된 산화아연을 타겟으로 하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 형성하는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서, 상기 아연산화물 박막은, 플라즈마화된 상기 산화아연 화합물을 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 6】**

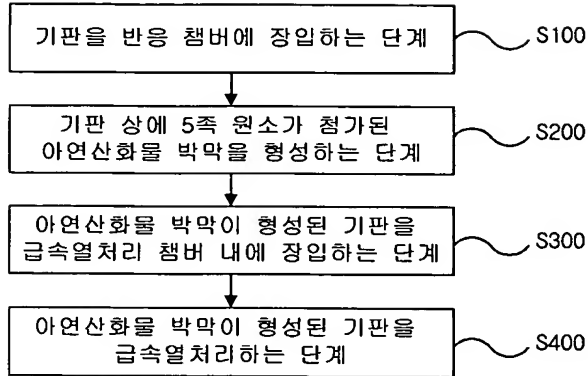
제 1항에 있어서, 상기 급속열처리는, 상기 챔버 내의 온도를 초당 1~100℃로 상승시키고, 500~1500℃에서 10초~30분 동안 유지함으로써 실시되는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

**【청구항 7】**

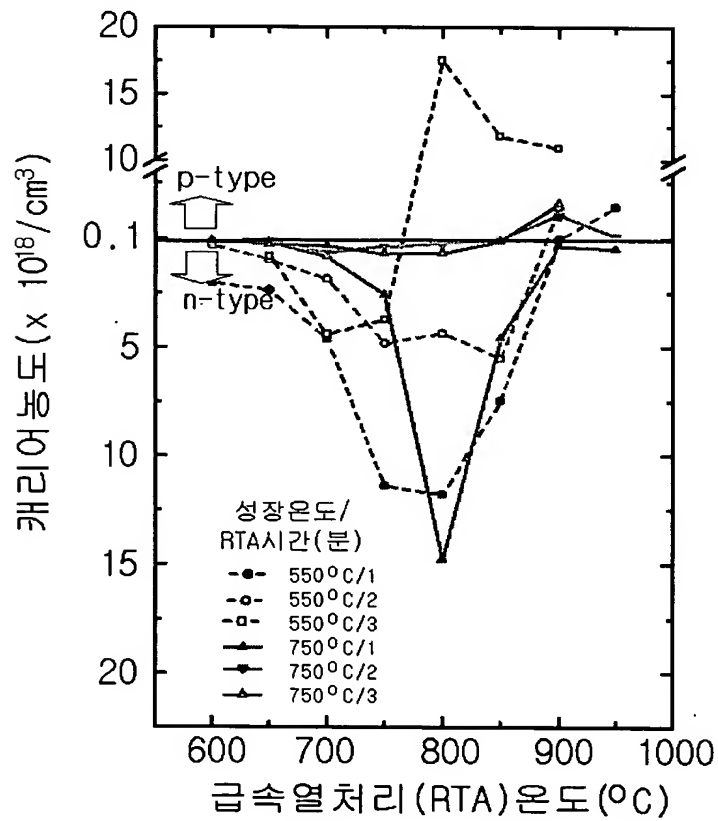
제 1항에 있어서, 상기 급속열처리는, 질소 또는 불활성 기체로 이루어진 분위기에 실시되는 것을 특징으로 하는 아연산화물 반도체 제조방법.

## 【도면】

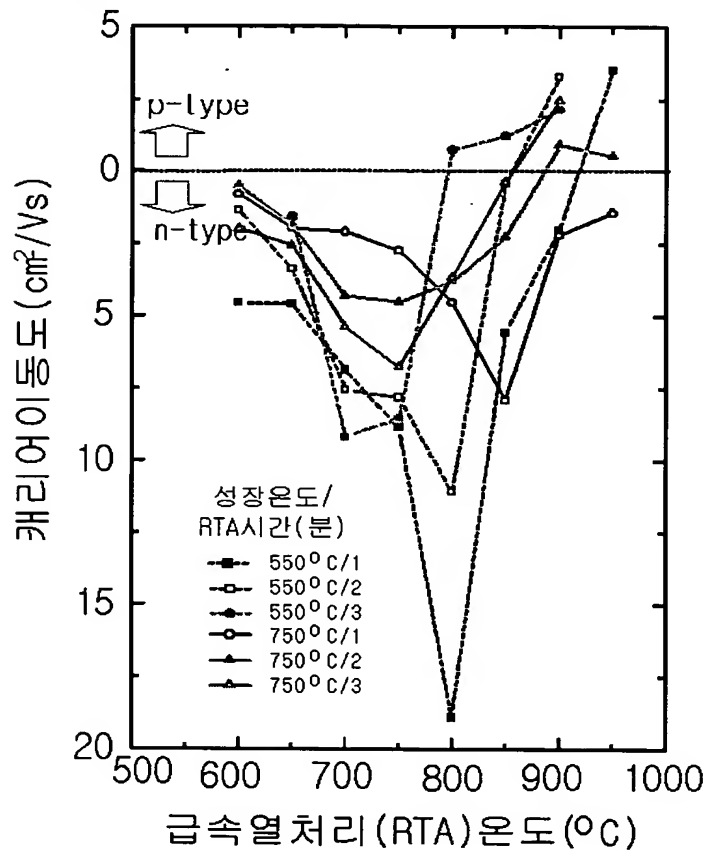
【도 1】



【도 2a】



【도 2b】



【도 2c】

